

1 / 1 WPAT - ©Thomson Derwent

Accession Nbr :

1968-08140Q [00]

Title :

Prodn of trioxan

Derwent Classes :

A41 E13

Patent Assignee :

(BADI) BASF AG

Nbr of Patents :

8

Nbr of Countries :

8

Patent Number :

BE-708689 A 19680628 DW1968-00 *

FR1549133 A 0 DW1968-01

NL6717749 A 0 DW1968-01

US3483214 A 0 DW1968-01

JP70001267 B 0 DW1970-05

CA-834753 A 0 DW1970-08

GB1199650 A 0 DW1970-29

DE1543390 B 0 DW1972-49

Priority Details :

1967DE-B095140 19671026; 1966DE-B090508 19661229

Abstract :

BE-708689 A

In the preparation of trioxan, concentrated aqs. solutions of formaldehyde are heated in the presence of acid catalysts in a reactor, and the gaseous reaction mixture which leaves the reactor is combined, in a column having at least 1 and preferably 1-10, theoretical plate, with a reaction mixture in which the reaction has to a large extent been carried out. The concentration of catalyst in the reactor is 2-25 wt. % of mineral acid or a corresponding amount of other acid catalyst; the average residence time of the aqs. HCHO solution in

the reactor is 2 mins. to 2 hrs.

Conversion rates of >1000 g. of trioxan/kg. of HCHO/hr. can be achieved.

Manual Codes :

CPI: A01-E08

Update Basic :

1968-00

Update Equivalents :

1968-01; 1970-05; 1970-08; 1970-29; 1972-49

51

Int. Cl.:

C 07 d

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 12 q, 25

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 1 543 390

Aktenzeichen: P 15 43 390.6 (B 90508)

Anmeldetag: 29. Dezember 1966

Offenlegungstag: 11. September 1969

Ausstellungspriorität: —

50

Unionspriorität

52

Datum: —

53

Land: —

51

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Trioxan

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt: Sperber, Dr. Heinrich; Schulz, Dr. Gerhard;
Köhler, Dr. Waldemar; 6700 Ludwigshafen;
Palm, Dr. Christof, 6800 Mannheim

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 5. 8. 1968

DT 1 543 390

Unser Zeichen: O.Z. 24 647 W/Hk

Ludwigshafen/Rhein, den 28.12.1966

Verfahren zur Herstellung von Trioxan

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,3,5-Trioxan (im folgenden Trioxan genannt) aus Formaldehyd in Gegenwart saurer Katalysatoren mit einer hohen Raum-Zeit-Ausbeute und gleichzeitig vermindertem Energieaufwand.

Die Herstellung von Trioxan durch Trimerisierung von Formaldehyd ist seit langem bekannt (vgl. Walker, Formaldehyde, Reinhold Publ., New York, 3. Auflage, 1964, Seiten 198/199). Üblicherweise wird Trioxan aus konzentrierter, wäßriger Formaldehyd-Lösung bei höheren Temperaturen in Gegenwart saurer Katalysatoren gebildet und durch Abdestillieren aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Der Synthesedampf enthält neben Trioxan noch Formaldehyd, Wasser sowie Verunreinigungen des Ausgangsproduktes und Nebenprodukte der Synthese und wird meistens, wie in der U.S.-Patentschrift 2 304 080 beschrieben, in einer auf den Reaktor aufgesetzten Verstärkerkolonne oder, wie in der britischen Patentschrift 1 012 372 beschrieben, in einer Kolonne mit einem Verstärker- und einem Abtriebsteil rektifiziert. Die anfallende trioxanreiche Fraktion wird anschließend durch Extraktion und/oder ein anderes bekanntes Trennverfahren weiter aufgearbeitet.

Bei den bekannten Verfahren dieser Art werden höhere Raum-Zeit-Ausbeuten als 175 g Trioxan/kg Formaldehyd . Stunde nicht erreicht.

-2-

So beträgt beim Verfahren der deutschen Patentschrift 1 135 491 die höchste Raum-Zeit-Ausbeute 152 g Trioxan/kg Formaldehyd · Stunde. Auch in einer russischen Arbeit über die Bestimmung der Bildungsgeschwindigkeit des Trioxans (Z. priklad. Chim. 37, 1620, 1964) werden als höchste Raum-Zeit-Ausbeuten 175 g Trioxan/kg Formaldehyd · Stunde angegeben. Es ist ein Nachteil dieser niedrigen Raum-Zeit-Ausbeuten, daß sie für die technische Herstellung von Trioxan aus wäßrigen Formaldehyd-Lösungen relativ lange Verweilzeiten im Reaktor bzw. große Reaktionsvolumina bei der Reaktion erfordern.

Um möglichst hohe Raum-Zeit-Ausbeuten bei der Trioxansynthese zu erhalten, wurde bereits vorgeschlagen, das chemische Gleichgewicht zwischen Formaldehyd und Trioxan im Reaktionsgemisch durch hohe Verdampfungsgeschwindigkeiten möglichst weitgehend zu stören, also die Trioxan-Konzentration im Reaktionsgemisch möglichst niedrig zu halten. Das hat jedoch zur Folge, daß auch der Synthesedampf eine niedrige Trioxan-Konzentration hat und dann zur Anreicherung des Trioxans durch Rektifikation ein erhöhter Energieaufwand erforderlich wird.

Es wurde nun gefunden, daß man bei einer bestimmten verfahrenstechnischen Ausführung der Synthese bei hohen Verdampfungsgeschwindigkeiten im Reaktor und bestimmten Mindestkonzentrationen an sauren Katalysatoren im Reaktionsgemisch die Raum-Zeit-Ausbeute der Trioxansynthese auf über 1000 g Trioxan/kg Formaldehyd · Stunde steigern kann, ohne daß in dem aus dem Reaktor abziehenden Synthesedampf der Trioxangehalt von seinem Gleichgewichtswert bei niedrigen

Verdampfungsgeschwindigkeiten absinkt, d.h. ein zusätzlicher Energieaufwand bei der Rektifikation des Synthesedampfes erforderlich wird.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Trioxan durch Erhitzen konzentrierter wäßriger Formaldehyd-Lösungen in Gegenwart üblicher saurer Katalysatoren in einem Reaktor und gleichzeitige Entfernung des trioxanhaltigen Synthesedampfes aus dem Reaktor, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Katalysatorkonzentration im Reaktionsgemisch im Reaktor 2 bis 25, vorteilhaft 2 bis 15 Gewichtsprozent an Mineralsäure oder einer diesem Säuregehalt in der katalytischen Aktivität entsprechenden Menge eines anderen sauren Katalysators beträgt, die mittlere Verweilzeit der wäßrigen Formaldehyd-Lösung im Reaktor 2 Minuten bis 2 Stunden, vorteilhaft 2 bis 15 Minuten, beträgt und der aus dem Reaktor austretende trioxanhaltige Synthesedampf in einer Kolonne von mindestens 1 theoretischen Boden, vorteilhaft 1 bis 3 theoretischen Böden, einem weitgehend ausreagierten Reaktionsgemisch entgegengeführt wird. Eine technisch sehr vorteilhafte Ausführungsform des Verfahrens der Erfindung besteht darin, den aus dem Reaktor austretenden trioxanhaltigen Synthesedampf in einer Kolonne einem Flüssigkeitsumlauf des Reaktionsgemisches aus dem Reaktor, der eine Verweilzeit zwischen Reaktor und Eintritt in die Kolonne bzw. Vereinigung mit dem Synthesedampf von mindestens 1 Minute hat, entgegenzuführen.

Der nach der Vereinigung in der Kolonne resultierende trioxanreichere Synthesedampf kann durch Rektifizieren und/oder ein

anderes bekanntes oder übliches Trennverfahren weiter aufgearbeitet werden, wobei anfallende trioxanarme wäßrige Formaldehyd-Lösungen mit Vorteil in den Reaktor zurückgeführt werden.

Das Synthesegemisch im Reaktor enthält allgemein im wesentlichen 30 bis 70, insbesondere 50 bis 65 Gewichtsprozent Formaldehyd oder Paraformaldehyd, etwa 70 bis 30, insbesondere 50 bis 35 Gewichtsprozent Wasser, gegebenenfalls übliche Zusätze, wie Antischaummittel, und gemäß der Erfindung als saure Katalysatoren 2 bis 25 Gewichtsprozent, insbesondere 2 bis 15 Gewichtsprozent, einer Mineralsäure oder einer diesem Säuregehalt in der katalytischen Aktivität entsprechenden Menge eines anderen bekannten bzw. üblichen sauren Katalysators. Kritisch für die Erzielung hoher Raum-Zeit-Ausbeuten gemäß dem Verfahren ist allein die Menge, d.h. katalytische Aktivität der verwandten sauren Katalysatormenge, im allgemeinen nicht deren Art. Natürlich wird man nur Katalysatoren verwenden, die weniger flüchtig sind als das entstehende Synthesegemisch. Von den Mineralsäuren wird Schwefelsäure bevorzugt, doch ist auch z.B. Phosphorsäure gut geeignet. Anstelle von Mineralsäuren lassen sich auch die anderen bekannten bzw. üblichen sauren Katalysatoren verwenden, deren katalytische Aktivität bekannt ist bzw. leicht ermittelt werden kann. Beispiele anderer Katalysatoren sind saure Salze, wie Kaliumhydrogensulfat oder Zinkchlorid, aliphatische und aromatische Sulfonsäuren, wie p-Toluolsulfonsäure oder 1,5-Naphthalindisulfonsäure oder saure Ionenaustauscher, wie handelsübliche Kationenaustauscherharze mit SO_3H -Radikalen.

Im Reaktor wird das Synthesegemisch zum Sieden erhitzt, wobei die Anwendung von Unter- oder Überdruck möglich ist. So ist in manchen Fällen die Anwendung von Überdrücken bis zu 10 atm., insbesondere 2 bis 4 atm. vorteilhaft. Als Reaktoren lassen sich solche üblicher Bauart verwenden, wie z.B. Rührkessel. Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die kurze mittlere Verweilzeit der wäßrigen Formaldehyd-Lösung im Reaktor von 2 Minuten bis 2 Stunden, insbesondere von 2 bis 15 Minuten. Die mittlere Verweilzeit läßt sich aus dem Verhältnis der Menge des im Reaktor enthaltenen Reaktionsgemisches zu der in der Zeiteinheit aus dem Reaktor austretenden Destillatmenge leicht ermitteln. Da zur Erzielung der geforderten hohen Destillationsgeschwindigkeiten hohe Heizleistungen notwendig sind, haben sich Umlaufverdampfer als Reaktoren besonders bewährt.

Der aus dem Reaktor entweichende trioxanhaltige Synthesedampf wird, möglichst unter Vermeidung eines Rückflusses in den Reaktor, durch eine auf den Reaktor aufgesetzte oder getrennte Kolonne von mindestens 1 theoretischen Boden, vorzugsweise 1 bis 3 theoretischen Böden, geführt und in der Kolonne einem weitgehend ausreagierten Reaktionsgemisch entgegengeführt. Die aus der Kolonne ablaufende Flüssigkeit läuft in den Reaktor zurück. Im allgemeinen wird am Kolonnenkopf der trioxanreiche Synthesedampf abgezogen, dessen Trioxangehalt dem Gleichgewichtswert bei niedrigen Destillationsgeschwindigkeiten entspricht. Das dem Synthesedampf entgegengeführte bzw. mit ihm zusammengeführte Reaktionsgemisch soll weitgehend oder praktisch ganz ausreagiert haben, d.h. das Reaktionsgleichgewicht soll sich praktisch eingestellt haben.

Das ausreagierte Reaktionsgemisch kann aus einem gesondert hergestellten, einem früheren oder dem gleichen Reaktionsansatz stammen. Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, einen umlaufenden Flüssigkeitsstrom des Reaktionsgemisches aus dem Reaktor dem Synthesedampf entgegenzuführen bzw. mit ihm zu vereinigen, sofern für den Umlaufweg des Reaktionsgemisches vom Reaktor bis zum Eintritt in die Kolonne, vorteilhaft am Kolonnenkopf, eine Mindestverweilzeit von 1 Minute, vorteilhaft von 1 bis 5 Minuten, eingehalten wird, da andernfalls der Trioxangehalt des Synthesedampfes unter den Gleichgewichtswert absinkt. Wie groß die erforderliche Verweilzeit im einzelnen Fall ist, hängt von den Reaktionsbedingungen, wie Temperatur, Formaldehyd- und Trioxan-Konzentration und Katalysator-Konzentration, ab, ist jedoch rasch zu ermitteln. Das auf die Kolonne auflaufende Reaktionsgemisch soll zweckmäßigerweise die Temperatur des in der Kolonne aufsteigenden Synthesedampfes nicht wesentlich unterschreiten, um einen unnötigen Rücklauf und einen damit erhöhten Heizenergiebedarf im Reaktor zu vermeiden. Temperaturen des in der Kolonne entgegengeführten Reaktionsgemisches, die 5 bis 10°C unter der Temperatur des Synthesedampfes liegen, haben sich oft als vorteilhaft erwiesen. Die Menge des dem Synthesedampf entgegengeführten ausreagierten Reaktionsgemisches richtet sich nach der für einen hohen Bodenwirkungsgrad in der Kolonne erforderlichen Berieselungsdichte und hängt damit von der Art der Kolonneneinbauten und der Belastung der Kolonne ab. Sie beträgt im allgemeinen das 0,2- bis 10-fache und insbesondere das 0,5- bis 2-fache der durchgesetzten Synthesedampfmenge.

-7-

BAD ORIGINAL

909837/1485

Der am Kopf der Synthesekolonne abziehende trioxanreiche Dampf kann entweder als Dampf oder kondensiert durch eine Rektifikation und/oder ein weiteres bzw. mehrere weitere Trennverfahren angereichert bzw. zu reinem Trioxan aufgearbeitet werden. Für den Fall, daß sich an den Syntheseteil eine Rektifikation anschließt, ist es vorteilhaft, eine Destillierkolonne mit Verstärker- und Abtriebsteil zu verwenden. Am Kolonnenkopf wird ein trioxanreiches Trioxan-Formaldehyd-Wasser-Gemisch abgezogen, das eventuell noch geringe Mengen Verunreinigungen des Ausgangsproduktes, z.B. Methanol, bzw. Nebenprodukte der Synthese enthält, wie z.B. Acetale, Ester oder Säuren. Aus dem Abtriebsteil der Kolonne läuft eine trioxanarme bzw. trioxanfreie wäßrige Formaldehyd-Lösung ab, sie kann in den Reaktor zurückgeführt und dem Reaktionsgemisch zugemischt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Trioxan-Synthese läßt sich leicht kontinuierlich ausführen. Destilliert man am Kopf der Rektifikationskolonne mit dem Trioxan so viel Wasser ab wie dem Reaktor durch Neuzugabe von frischer Formaldehyd-Lösung zugeführt wird, so reichert sich weder Wasser im Reaktionssystem an, noch treten Konzentrierungen des Reaktionsgemisches auf.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens sind die damit erzielbaren, überraschend hohen Raum-Zeit-Ausbeuten von mehr als 1000 g Trioxan/kg Formaldehyd · Stunde; sie überschreiten die bei dem derzeitigen Stand der Technik bekannten höchsten Werte und die in der bisherigen Literatur über die Bildungsgeschwindigkeit des Trioxans angegebenen Werte um etwa das 6-fache. Bei solch

hohen Raum-Zeit-Ausbeuten werden für die technische Herstellung von Trioxan nur noch verhältnismäßig kleine Reaktionsvolumina erforderlich. Auch Ausbeuten von 1000 g Trioxan/kg Formaldehyd · Stunde stellen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren für die Raum-Zeit-Ausbeute noch keine obere Grenze dar. Praktisch ist die Raum-Zeit-Ausbeute durch die Möglichkeit begrenzt, die für die hohen Destillationsgeschwindigkeiten erforderliche Heizenergie in den Reaktor hineinzuführen.

In der deutschen Patentschrift 1 135 491 wird mitgeteilt, daß eine erhöhte Konzentration an Mineralsäure zu einer verstärkten Bildung von Nebenprodukten und damit zu einer verminderten Trioxanausbeute führt. Das erfindungsgemäße Verfahren führt überraschenderweise trotz der hohen Säurekonzentration zu einer hohen Trioxan-Ausbeute und einer äußerst geringen Bildung von Nebenprodukten. Darüber hinaus erlaubt es aber auch, mit relativ niedrigen Säurekonzentrationen und gleichzeitig hohen Raum-Zeit-Ausbeuten zu arbeiten, wobei den sehr hohen Anforderungen an die Reinheit des Trioxans Rechnung getragen ist.

Der besondere Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Tatsache, daß unabhängig von der Destillationsgeschwindigkeit der Trioxangehalt im abziehenden Synthesedampf des Reaktorsystems den höchstmöglichen Wert annimmt, wie er ohne das erfindungsgemäße Verfahren nur bei sehr niedrigen Destillationsgeschwindigkeiten und Raum-Zeit-Ausbeuten oder aber erst nach einem zusätzlichen Energieaufwand durch eine Rektifikation erreicht werden kann. Die Unabhängigkeit des Trioxangehalts von der Destillationsgeschwindigkeit zeigt der Vergleich der Beispiele 1 und 2. Im

Beispiel 1 wird bei einer relativ niederen Destillationsgeschwindigkeit gearbeitet, die im Beispiel 2 auf das 3-fache gesteigert ist, ohne daß der Trioxangehalt im Synthesedampf absinkt.

Die in den folgenden Beispielen angegebenen Teile und Prozente sind Gewichtseinheiten.

Beispiel 1

Es wird eine Apparatur entsprechend beiliegender Zeichnung benutzt. Der Reaktor besteht aus dem Kolonnensumpf A und dem Umlaufverdampfer B. Die Kolonne C hat 5 Glockenböden.

In den Reaktor werden bei D 90 Teile einer 60,0%igen wäßrigen, technischen Formaldehyd-Lösung und 10 Teile konzentrierte Schwefelsäure (96 %) eingegeben. Das Reaktionsgemisch wird zum Sieden erhitzt und anschließend Reaktionsgemisch aus dem Reaktor mit Hilfe der Pumpe E mit einer Umlaufgeschwindigkeit von etwa 200 Teilen/Stunde auf den Kopf der Kolonne C gepumpt. Die Heizleistung des Umlaufverdampfers B wird so eingestellt, daß stündlich 100 Teile Destillat anfallen. Gleichzeitig werden in den Kolonnensumpf A stündlich 100 Teile einer 60,0%igen wäßrigen, technischen Formaldehyd-Lösung kontinuierlich eindosiert, so daß sich stets 100 Teile Reaktionsgemisch im Reaktor befinden.

Die am Kopf der Kolonne C stündlich anfallenden 100 Teile Destillat enthalten 20,1 % Trioxan, 39,7 % Formaldehyd, 38,8 % Wasser und Spuren Methylal.

Die mittlere Verweilzeit der wäßrigen Formaldehyd-Lösung im Reaktor beträgt 60 Minuten, der Umsatz an Formaldehyd 33,8 %, die Ausbeute

-10-

an Trioxan, bezogen auf die umgesetzte Menge Formaldehyd, 99,0 % der Theorie, die Raum-Zeit-Ausbeute 370 g Trioxan/kg Formaldehyd • Stunde im Reaktor.

Beispiel 2

In den Reaktor der skizzierten Apparatur werden bei D 90 Teile einer 63,5%igen wäßrigen, technischen Formaldehyd-Lösung und 10 Teile konzentrierte Schwefelsäure (96%) eingegeben. Nach dem Erhitzen des Reaktionsgemisches zum Sieden wird Reaktionsgemisch mit einer Umlaufgeschwindigkeit von etwa 150 Teilen/Stunde auf den Kopf der Kolonne C gepumpt und die Heizleistung des Umlaufverdampfers B so eingestellt, daß stündlich 300 Teile Destillat anfallen. Gleichzeitig werden stündlich 300 Teile einer 63,5%igen wäßrigen, technischen Formaldehyd-Lösung kontinuierlich in den Kolonnensumpf A eingegeben, so daß sich stets 100 Teile Reaktionsgemisch im Reaktor befinden.

Die am Kopf der Kolonne stündlich anfallenden 300 Teile Destillat enthalten 20,8 % Trioxan, 42,4 % Formaldehyd, 35,0 % Wasser und Spuren Methylal.

Die mittlere Verweilzeit der wäßrigen Formaldehyd-Lösung im Reaktor beträgt 20 Minuten, der Umsatz an Formaldehyd 33,1 %, die Ausbeute an Trioxan, bezogen auf die umgesetzte Menge Formaldehyd, 98,6 % der Theorie, die Raum-Zeit-Ausbeute 1090 g Trioxan/kg Formaldehyd • Stunde im Reaktor.

Vergleichsversuch

Das Verfahren von Beispiel 2 wird wiederholt, jedoch in einem Reaktionskessel ohne Kolonne C und ohne Umlaufkreis. Wie in Beispiel 2 werden 90 Teile einer 63,5%igen wäßrigen, technischen Formaldehyd-Lösung und 10 Teile konzentrierte Schwefelsäure vorgelegt, das Reaktionsgemisch zum Sieden erhitzt und 300 Teile/Stunde abdestilliert. Nach Einsetzen der Destillation werden gleichzeitig stündlich 300 Teile einer 63,5%igen wäßrigen, technischen Formaldehyd-Lösung in den Reaktionskessel kontinuierlich eindosiert.

Der abziehende Synthesedampf enthält nur 16,5 % Trioxan neben 46,7 % Formaldehyd und 34,9 % Wasser.

Der Umsatz an Formaldehyd beträgt nur 26,5 %, die Ausbeute an Trioxan, bezogen auf die umgesetzte Menge Formaldehyd, 98,2 % der Theorie, die Raum-Zeit-Ausbeute 870 g Trioxan/kg Formaldehyd • Stunde im Reaktor.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Trioxan durch Erhitzen konzentrierter wäßriger Formaldehyd-Lösungen in Gegenwart üblicher saurer Katalysatoren in einem Reaktor und gleichzeitige Entfernung des trioxanhaltigen Synthesedampfes aus dem Reaktor, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatorkonzentration im Reaktionsgemisch im Reaktor 2 bis 25 Gewichtsprozent an Mineralsäure oder einer diesem Säuregehalt in der katalytischen Aktivität entsprechenden Menge eines anderen sauren Katalysators beträgt, die mittlere Verweilzeit der wäßrigen Formaldehyd-Lösung im Reaktor 2 Minuten bis 2 Stunden beträgt und der aus dem Reaktor austretende trioxanhaltige Synthesedampf in einer Kolonne von mindestens 1 theoretischen Boden einem weitgehend ausreagierten Reaktionsgemisch entgegengeführt wird.
2. Verfahren zur Herstellung von Trioxan gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der aus dem Reaktor austretende trioxanhaltige Synthesedampf in einer Kolonne von mindestens 1 theoretischen Boden einem Flüssigkeitsumlauf des Reaktionsgemisches aus dem Reaktor mit einer Verweilzeit zwischen Reaktor und Eintritt in die Kolonne von mindestens 1 Minute entgegengeführt wird.

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG

Zeichn.

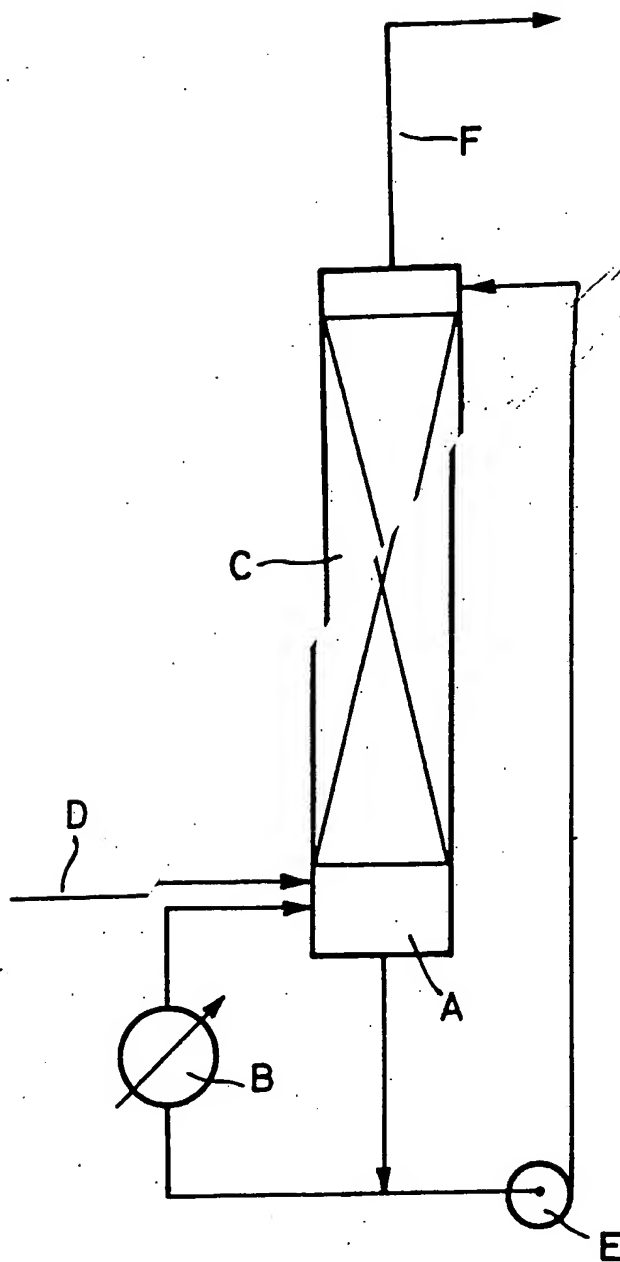
BAD ORIGINAL

909837/1485

1543390

13

12q 25 15 43 390 O.T: 11.9.1969



909837/148b